

Ein Beitrag
zur Parawasserstoff-Umwandlung
am metallischen Nickel

von

ULRICH KACZMAR

München 1964

Ein Beitrag
zur Parawasserstoff-Umwandlung am metallischen Nickel

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Ulrich Kaczmar
aus Schweinern
1963



Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 29.7.1964

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1960 bis zum Sommersemester 1963 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herr Prof. Dr. G.-M. Schwab

bin ich für die Überlassung des Themas und die stets wohlwollende Beratung und Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Privatdozent Dr. H. Noller und

Herrn cand.chem. H. Kober

danke ich für die Überlassung der Apparatur zur Messung im strömenden System und für das verständnisvolle Entgegenkommen während der letzten Messungen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0081

I n h a l t

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	
a) Allgemeines	1
b) "Magnetischer Mechanismus" bei der homogenen Reaktion in der Gasphase	2
c) "Magnetischer Mechanismus" bei der heterogenen Reaktion	5
d) Problemstellung	7
2. Die Meßapparatur	9
a) Herstellung parawasserstoffreicher Gemische	10
b) Die Wärmel itfähigkeitzelle	10
c) Bestimmung der Parawasserstoffkonzentration	12
3. Darstellung von Nickelsol	
a) Gewinnung von "Solkautschuk"	12
b) Zersetzung von Nickeltetracarbonyl	13
4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche des kolloidalen Nickels	
a) Bestimmung der Korngrößenverteilung	14
b) Bestimmung der spezifischen Oberfläche	16
c) Fehlerabschätzung	18
5. Zur Umwandlung von Parawasserstoff am kolloidalen Nickel	
a) Übertragung der Meßwerte von Wakao, Smith und Selwood auf das trägerfreie kolloidale Nickel	18
b) Umwandlungsversuch am kolloidalen Nickel	20
6. Zur Umwandlung von Parawasserstoff am Skelettnickel	
a) Das Zeitgesetz bei konstantem Wasserstoffgesamtdruck	21
b) Experimentelle Prüfung des Zeitgesetzes	
α) Herstellung und Eigenschaften des Katalysators	22
β) Versuchsergebnisse	23
c) Zur Frage des Diffusionseinflusses	24

	Seite
7. Bestimmung der Aktivierungsenergie	
a) Versuchsdurchführung	26
b) Experimentelle Ergebnisse	27
8. Einfluß der Porendiffusion auf die Aktivierungsenergie	30
a) Die Geschwindigkeitsgleichung bei Berücksichtigung der Porendiffusion	30
b) Die Aktivierungsenergie bei Berücksichtigung der Porendiffusion	32
c) Abschätzung der Katalysatorkennzahl	33
d) Die Aktivierungsenergie ohne Diffusionseinfluß	35
e) Zur Fehlerabschätzung der Aktivierungsenergie	36
9. Auswertung der Ergebnisse	
a) Ursachen der Inaktivität des Nickelsols	37
b) Über den Mechanismus der Umwandlung am Skelettnickel	38
10. Zusammenfassung	39

1. Einleitung und Problemstellung

a) Allgemeines

Unter den Molekülen, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, ist die Existenz von 2 Modifikationen beim Wasserstoff besonders charakteristisch. Je nach der Einstellung der beiden Kernspins der Protonen zueinander, gibt es den Parawasserstoff (pH_2 , Gesamtspins $S = 0$) und den Orthowasserstoff (oH_2 , $S = 1$).

Zwischen beiden Modifikationen besteht für jede Temperatur ein bestimmtes thermodynamisches Gleichgewicht. Bei tiefer Temperatur (flüssiger Wasserstoff) liegt es ganz auf der Seite des Parawasserstoffs, bei hoher Temperatur dagegen (Zimmertemperatur) bei einem Gemisch von 25 % Parawasserstoff und 75 % Orthowasserstoff (nH_2). Dieses thermodynamische Gleichgewicht stellt sich bei Zimmertemperatur und bei allen tieferen Temperaturen sehr langsam ein, denn zwischen beiden Modifikationen besteht ein quantenmechanisches Übergangsverbot. Die trotzdem vorhandene geringe Umwandlung hängt von der Größe der Koppelung des Kernspins ab und ist auch von dieser Größenordnung gefunden worden¹⁾.

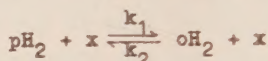
Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten der Umwandlung:

- 1) durch Atomaustausch (hohe Temperaturen)
- 2) Aufhebung des quantenmechanischen Übergangsverbotes in einem inhomogenen Magnetfeld von molekularen Dimensionen.

Die zweite Möglichkeit ist besonders bei tiefen Temperaturen nachweisbar und erfolgt beim Zusammenstoß der Wasserstoffmolekel mit einem paramagnetischen Stoßpartner, z.B. Aktivkohle, O_2 -Molekül oder Schwermetallion in Lösung. Sie wird auch als "magnetischer Mechanismus" bezeichnet.

b) "Magnetischer" Mechanismus bei der homogenen Reaktion in der Gasphase

Im Falle einer homogenen Reaktion läßt sich die Einstellung des Gleichgewichts durch folgende Gleichung beschreiben:



Hierbei ist x der paramagnetische Stoßpartner, der als idealer Katalysator fungiert.

Dazu lautet der Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{-d[\text{pH}_2]}{dt} = k_1 p [\text{H}_2] [x] - k_2 (1-p) [\text{H}_2] [x] \quad (1.1)$$

Es bedeutet p den Anteil des Gemisches an Parawasserstoff. Integration ergibt:

$$U_t = U_0 e^{-(k_1 + k_2) [x] t} \quad (1.2)$$

Es bedeuten U_t und U_0 die Überschußkonzentrationen zur Zeit t und zur Zeit 0 des Parawasserstoffs bezüglich seiner Gleichgewichtskonzentration bei der betreffenden Temperatur.

Nach Wigner²⁾ geht ein H_2 -Molekül der einen Modifikation mit der Rotationsquantenzahl j in die andere Modifikation mit der Quantenzahl $j \pm 1$ über mit der Wahrscheinlichkeit:

$$W_{j,j+1} = \frac{12 a_{\text{H}_2}^2 \mu_p^2 \mu_A^2 J^2}{h^4 a_s^8 (j+1)(2j+1)} \sin^2 \frac{n^2 (j+1) t}{2 J} \quad (1.3)$$

und

$$W_{j,j-1} = \frac{12 a_{\text{H}_2}^2 \mu_p^2 \mu_A^2 J^2}{h^4 a_s^8 j(2j+1)} \sin^2 \frac{n^2 j t}{2 J}$$

Es bedeuten:

- a_{H_2} der Abstand der Kerne im H_2 -Molekül
 μ_p das magnetische Moment des Protons
 μ_A das Magnetische Moment des paramagnetischen Stoßpartners
 J das Trägheitsmoment der H_2 -Molekel
 t die Stoßzeit und a_s den Stoßabstand oder Wirkungsquerschnitt hinsichtlich der Para- oder Orthowasserstoffumwandlung.

Setzt man nach Sachsse³⁾ mit guter Näherung:

$$t = \frac{a_s}{\bar{v}} \quad \bar{v} = \text{Relativgeschwindigk.d.Moleküle}$$

$$\text{wenn} \quad \bar{v}^2 = \frac{3kT}{M} \quad M = \text{Molekulargewicht}$$

$$\text{u. außerdem} \quad a_{H_2}^2 = \frac{4J}{M}$$

und ersetzt man den Sinus durch das Argument, so ergibt sich für den Übergang $0 \rightarrow 1$:

$$W_{0,1} = \frac{16 \mu_p^2 \mu_A^2 J \pi^2}{h^2 a_s^6 k T} \quad \text{oder} \quad W_{0,1} = \text{const} \frac{\mu_A^2}{a_s^6} \quad (1.4)$$

und allgemein für $pH_2 \rightleftharpoons oH_2$ für $j \rightarrow j+1$ und $j \rightarrow j-1$

$$\begin{aligned} W_{j,j+1} &= W_{0,1} \frac{j+1}{2j+1} \\ W_{j,j-1} &= W_{0,1} \frac{j}{2j+1} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Zur Berechnung der Stoßausbeute geht man von der Geschwindigkeitsgleichung (1.1) aus. Ist $k_{j,j+1}$ die zu einem Übergang vom Zustand j in den Zustand $j+1$ gehörende Geschwindigkeits-

konstante und sind $a_0, a_1 \dots a_j$ die Konzentrationen der Wasserstoffmoleküle in den Rotationszuständen 0, 1 ... j, so ergibt sich die folgende Gleichung:

$$-\frac{d[pH_2]}{dt} = \left\{ k_{01}a_0 + (k_{21} + k_{23})a_2 + \dots - (k_{10} + k_{12})a_1 \dots \right\} [x] \quad (1.6)$$

Da die Konzentrationen der Rotationszustände jeweils einer Modifikation miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen, ergibt sich bei Berücksichtigung der drei häufigsten Zustände $j = 0, 1, 2$:

$$-\frac{d[pH_2]}{dt} = \left\{ (k_{01} + k_{21})5e^{-\frac{E_2}{RT}} \right\} p[H_2][x] - \left\{ (k_{10} + k_{12})9e^{-\frac{E_2}{RT}} \right\} (1-p)[H_2][x] \quad (1.7)$$

E_1 und E_2 sind Energien der Quantenzustände $j = 1, 2$
Wenn für die endothermen Übergänge $j \rightarrow j+1$ noch die entsprechenden Boltzmann-Faktoren berücksichtigt werden, ergibt sich für die Stoßausbeute:

$$Z_{k_1 + k_2} = W_{0,1} \frac{e^{-\frac{E_1}{RT}} + 2e^{-\frac{E_2}{RT}}}{1 + 5e^{-\frac{E_2}{RT}}} + W_{0,1} \frac{e^{-\frac{E_1}{RT}} + e^{-\frac{E_2 - E_1}{RT}} + 2e^{-\frac{E_1}{RT}}}{9e^{-\frac{E_1}{RT}}}$$

Der Faktor, der nur die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt, lautet⁴⁾:

$$\frac{1}{Ta_s} \left(e^{\frac{-337,2}{RT}} + \frac{2e^{\frac{-1011,6}{RT}}}{1 + 5e^{\frac{-1011,6}{RT}}} + \frac{1}{9} \frac{2}{9} e^{\frac{-674,4}{RT}} \right) \quad (1.9)$$

Dabei hängt a_s , der Stoßquerschnitt, noch gemäß der Sutherland'schen Beziehung von der Temperatur ab.

Für den Fall $x = O_2$ konnte diese theoretisch abgeleitete Temperaturabhängigkeit der Stoßausbeute sehr gut bestätigt werden⁴⁾.

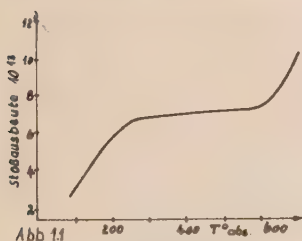


Abb. 11
Temperaturabhängigkeit der
Stoßausbeute der Reaktion
 $O_2 + H_2 \rightleftharpoons OH + OH$

Der erste Anstieg der Stoßausbeute liegt unter 300° . Er rührt daher, daß der Übergang in einen höheren Rotationszustand ($j \rightarrow j+1$) endotherm ist und daher dafür eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß. Im Intervall zwischen $300^\circ - 600^\circ$ K ist die Stoßausbeute ziemlich konstant. Oberhalb 600° beginnt sich der chemische Mechanismus bemerkbar zu machen, wodurch sich wieder eine Temperaturabhängigkeit ergibt.

c) Magnetischer Mechanismus bei der heterogenen Reaktion

Die heterogene Ortho- und Parawasserstoffumwandlung kann nur dann nach dem magnetischen Mechanismus erfolgen, wenn die Molekeln an der Metalloberfläche keine Veränderungen (Dissoziation, Lockerung des Moleküls) erleiden. In Analogie zur homogenen Reaktion in der Gasphase erfolgt die Umwandlung ebenfalls durch Stoß, hier - gegen die Metalloberfläche. Im Falle einer van der Waalschen Adsorption sind die Schwingungen gegen die feste Unterlage als Stöße aufzufassen. Wie E. Cremer⁵⁾ am Beispiel der Umwandlung am festen Sauerstoff gezeigt hat, ist dann die Umwandlungsgeschwindigkeit besonders groß, weil der Wasserstoff in ständiger Berührung mit dem paramagnetischen Stoßpartner ist und nicht wie bei der homogenen Reaktion in der Gasphase während der Stoßdauer allein.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind dann durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

Bei tiefen Temperaturen:

$$-\frac{d[\text{oH}_2]}{dt} = W_{\text{o} \rightarrow \text{p}} \nu F_3 \zeta_{\text{ortho}} \quad (1.10)$$

Bei hohen Temperaturen:

$$-\frac{d[\text{pH}_2]}{dt} = W_{\text{p} \rightarrow \text{o}} \nu F_3 \zeta_{\text{para}} - W_{\text{o} \rightarrow \text{p}} \nu F_3 \zeta_{\text{ortho}} \quad (1.11)$$

In den Gleichungen bedeuten:

ζ_{ortho} } = Bedeckungsgrad der Metalloberfläche mit der
 ζ_{para} } betreffenden Molekelart

ν = Schwingungsfrequenz der Wasserstoffmolekeln
 gegen die Metalloberfläche bei der betreffenden
 Temperatur

ζ = Zahl der Adsorptionszentren je cm^2 Oberfläche
 F = Oberfläche in cm^2

Der Bedeckungsgrad ζ ergibt sich aus der Adsorptionsisotherme von Langmuir oder Freundlich.

Es bedeuten ferner $W_{\text{o} \rightarrow \text{p}}$ und $W_{\text{p} \rightarrow \text{o}}$ Wahrscheinlichkeiten der Umwandlung, deren einzelne Summanden durch die Wignersche Formel für den jeweiligen Übergang gegeben sind. Es sind hier nur a_s und t von der Temperatur abhängig. Doch ist diese Temperaturabhängigkeit so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Für die Reaktion $\text{p} \rightarrow \text{o}$ unterhalb 300°K wird ebenso wie bei der homogenen Reaktion in der Gasphase eine schwache Temperaturabhängigkeit hervorgebracht.

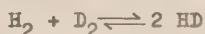
Für den bei der Umwandlung von pH_2 zu oH_2 am häufigsten vorkommenden Übergang der Rotationsquantenzahl $j = 0$ zu $j = 1$ beträgt die aufzuwendende Energie $E_1 = 337,2 \text{ cal}$. Sie ist also im Vergleich zur chemischen Aktivierungsenergie sehr gering. Der Faktor ζ ist ebenfalls temperaturabhängig, und zwar besitzt er einen negativen Temperaturkoeffizienten.

Es kann daher angenommen werden, daß, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit einen sehr schwachen positiven oder sogar negativen Temperaturkoeffizienten hat, oder allgemeiner, wenn sie nur die durch die Adsorption bedingte Temperaturabhängigkeit zeigt, der "magnetische" Mechanismus wirksam ist. Ein hinreichendes Kriterium für den "magnetischen" Mechanismus liefert jedoch erst der Vergleich mit der Deuteriumumwandlung unter gleichen Bedingungen.

Hier ist das dem μ_p entsprechenden μ_D 3,2 mal geringer

$\frac{\mu_D}{\mu_p} = \frac{2,79}{0,86}$ und daher wird die Übergangswahrscheinlichkeit 10,5 mal kleiner.

Ebenso kann das Ausbleiben der Gleichgewichtseinstellung:



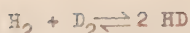
unter gleichen Bedingungen als hinreichendes Kriterium für den "magnetischen" Mechanismus angesehen werden.

d) Problemstellung

Para-Orthowasserstoffumwandlungen an Metallen sind vielfach untersucht worden. Die gemessene Temperaturabhängigkeit und die oben angeführten Kriterien zeigen, daß es sich stets um den "chemischen" Mechanismus handelt.

Die erste Andeutung eines "magnetischen" Mechanismus fanden Bonhoeffer und Farkas⁵⁾ an Nickel und Kupferpulver. F.W.Beyerlein⁶⁾ dagegen konnte bei der Umwandlung an superparamagnetischen Nikkeltteilchen (SiO_2 -Träger) weder bei Temperaturen $< 300^\circ K$ noch bei $> 300^\circ K$ einen solchen Mechanismus feststellen.

In einer ganz neuen Arbeit von Wakao, Smith und Selwood⁷⁾ wird bei Umwandlungen an verschiedenen Metalloxyden und Metallen wie Kupfer und Nickel eindeutig der "magnetische" Mechanismus gefunden. Die Untersuchungen werden bei $-196^\circ C$ an den betreffenden Substanzen, die auf Aluminiumoxyd dispergiert sind, durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist die Gleichgewichtseinstellung:



an den betreffenden Substanzen so gering, daß dies einen "chemischen" Mechanismus bei der Para- Orthowasserstoffumwandlung widerlegt.

In beiden Arbeiten unterscheidet sich die Darstellung der Katalysatoren sehr wesentlich. Beyerlein fällt das Kieselsäuregel zusammen mit dem Nickelhydroxyd aus und reduziert es danach. In der zweiten Arbeit dagegen wird zunächst der Träger (Al_2O_3) hergestellt, dann mit Nickelnitratlösung getränkt und zu Nickeloxyd zersetzt. Anschließend erfolgt die Reduktion. Es ist wahrscheinlich, daß die Nickelteilchen in den ersteren Katalysatoren für den Wasserstoff sehr viel schwerer zugänglich sind und daher stets ein starker Einfluß der Diffusion vorhanden ist. Wegen dieses Diffusionseinflusses erscheint nämlich eine Reaktion, die keine Temperaturabhängigkeit zeigt, mit einem positiven Temperaturkoeffizienten. Eine Stütze erhält diese Vermutung in der sehr verschiedenen Reduktionszeit des Nickeloxys bei beiden Arten von Katalysatoren. Im ersten Falle beträgt sie 70 Std., im zweiten nur 12 Std.- bei jeweils annähernd gleichen Temperaturen.

Dieser wahrscheinlich große Einfluß der Verschiedenheit des Trägers soll in vorliegender Arbeit eliminiert werden. Daher werden in den Umwandlungsversuchen zwei Formen trägerfreien Nickels verwendet:

- 1) In flüssigen Kohlenwasserstoffen suspendiertes kolloidales Nickel
- 2) Skelettnickel (Raney-Katalysator)

Die Verwendung von Skelettnickel empfiehlt sich aus folgenden Gründen:

Am kompakten trägerfreien Nickel verläuft die Ortho- Parawasserstoffumwandlung erst bei 200° - 300° C mit ausreichender Geschwindigkeit. Bei diesen Temperaturen ist aber schon der "chemische"

Mechanismus wirksam. Skelettnickel dagegen besitzt schon bei Zimmertemperatur eine außerordentlich hohe Aktivität, und mit geringsten Mengen können noch gut meßbare Umwandlungen bis zu -80°C durchgeführt werden.

2. Die Meßapparatur

Die Verwendung beider obengenannter Nickel-Formen verlangt jeweils eine andere Untersuchungs- und Meßmethode. Im Falle des kolloidalen Nickels wird das umzuwandelnde Para- Orthowasserstoffgemisch durch kräftiges Schütteln der Suspension in der Wasserstoffatmosphäre in innige Berührung mit dem Nickel gebracht. Nach einer gewissen Zeit (nach Möglichkeit Halbwertszeit) wird eine Probe des Gases entnommen und in der Leitfähigkeitszelle der Gehalt an Ortho- und Parawasserstoff festgestellt (statische Methode). Im Falle des Skelettnickels wird das umzuwandelnde Gasgemisch bei einem bestimmten Druck mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit durch die Katalysatorzone und anschließend durch die Leitfähigkeitszelle geleitet (dynamische Methode). Die Abbildungen 2.1 und 2.2 stellen die für die Untersuchungen benutzten Vakuumapparaturen schematisch dar. Sie bestehen aus folgenden wichtigsten Einzelteilen:

B, D, F sind Kühlfallen

- A sind Gefäße mit Aktivkohle
- C ist ein Manometer mit Spiegelskala
- L die zur Messung dienenden Wärmeleitfähigkeitszellen aus Kupfer
- G ein Schüttelkolben (Reaktionsgefäß)
- K ein den Katalysator enthaltendes Reaktionsrohr
- S ein Strömungsmesser
- W eine Waschflasche
- V₁ ein Vorratskolben für Parawasserstoff
- V₂ ein Vorratskolben für Normalwasserstoff

a) Herstellung parawasserstoffreicher Gemische

Die Herstellung parawasserstoffreicher Gemische erfolgt in den mit Aktivkohle gefüllten Gefäßen A. Die Para- Orthowasserstoffumwandlung an Aktivkohle erfolgt bei tiefen Temperaturen nach dem magnetischen Mechanismus, was sich aus der Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit schließen läßt. Für die Umwandlungsfähigkeit nach diesem Mechanismus werden freie Valenzen der Aktivkohle und auch molekular adsorbierter Sauerstoff verantwortlich gemacht.

Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs liegt das Gleichgewicht bei ca 50 % pH_2 und 50 % oH_2 . Wird daher bei 250° C im Vakuum ausgeheizte Aktivkohle auf diese Temperatur abgekühlt, so vermag sie schon in etwa 1 1/2 Std den von ihr adsorbierten normalen Wasserstoff in das Gemisch von 50 % pH_2 und 50 % oH_2 umzuwandeln. Wird im strömenden System gearbeitet, so muß die Menge der Aktivkohle so groß sein, daß bei der jeweils herrschenden Strömungsgeschwindigkeit die Verweilzeit des Wasserstoffs zur Einstellung dieses Gleichgewichtes genügend groß ist.

b) Die Wärmeleitfähigkeitszelle

Die in Abbildung 2.3 dargestellte Wärmeleitfähigkeitszelle besteht aus einem Kupferzylinder mit zentraler Bohrung von 5 mm Durchmesser und einem Zuleitungsrohr aus Messing. Bei der dynamischen Methode besitzt der Kupferzylinder noch zusätzlich ein Ableitungsrohr.

Das Mittelstück besteht aus einem kurzen Neusilberrohr F, in welches ein dünnes Glasröhrchen E eingekittet ist. Durch die Kondensatordurchführung A führt ein Platindraht, der unten am Glasröhrchen eingeschmolzen ist.

Der 5-8 u starke und etwa 15 cm lange Platindraht D kann sehr einfach durch Abätzen eines Wollaston-Drahtes hergestellt werden.

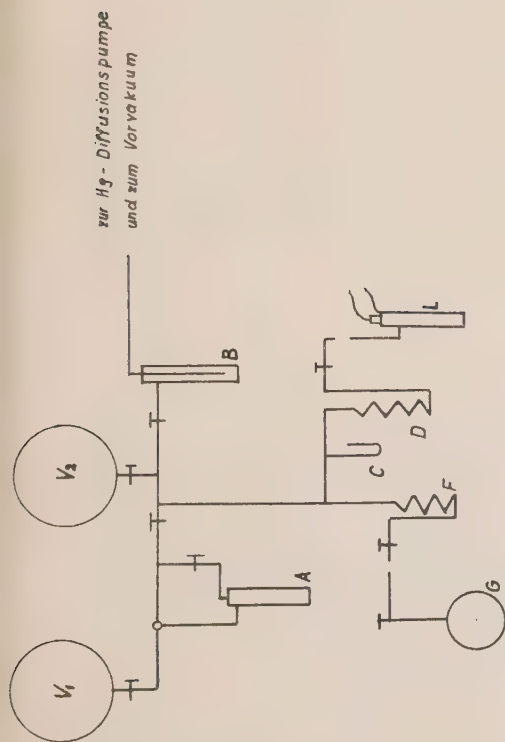


Abb. 2.1 Apparat für die statische Methode

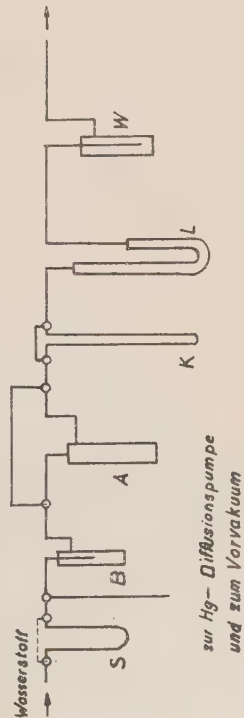


Abb. 2.2 Apparat für die dynamische Methode

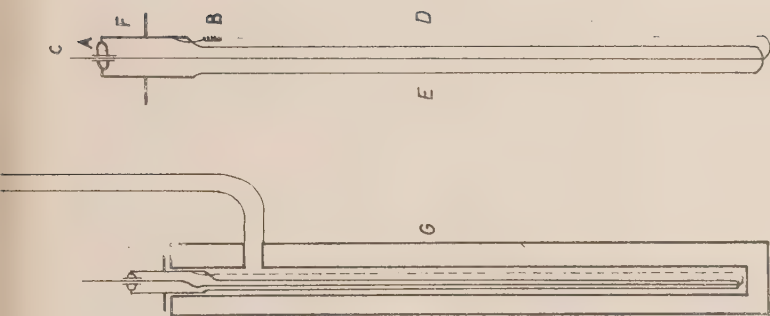


Abb. 2.3 Wärmeleitfähigkeitszelle

c) Bestimmung der Parawasserstoffkonzentration

In dem Temperaturgebiet $< 250^{\circ} \text{ K}$ (Maximum des Unterschiedes bei 160° K) unterscheiden sich Para- und Orthowasserstoff in ihren Rotationswärmen und damit auch in ihren spezifischen Wärmen C_v . Die daraus folgenden verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten λ beider Modifikationen können dazu dienen, den Gehalt an Ortho- und Parawasserstoff in einem unbekannten Gemisch zu bestimmen.

In der im flüssigen Stickstoff gekühlten Wärmeleitfähigkeitszelle befindet sich der zu untersuchende Wasserstoff unter einem bestimmten konstanten Druck ($p = 80 \text{ mm} \pm 0,5$). Der Heizdraht der Leitfähigkeitszelle wird bei allen Messungen mit konstanter Leistung geheizt. Es stellt sich dann schnell ein Gleichgewicht zwischen der zugeführten Stromwärme und der Wärmeleitung im Gas ein. Die Drahttemperatur und damit der Widerstand sind um so höher, je kleiner λ ist, und das bedeutet, je weniger Parawasserstoff vorhanden ist, weil die Rotationswärme von Parawasserstoff unterhalb von 250° K höher als die von Orthowasserstoff ist. Zur Messung des Widerstandes befindet sich die Leitfähigkeitszelle gleichzeitig in einem Zweig einer Wheatstone-Brücke.

Die experimentelle Prüfung des Zusammenhangs zwischen Widerstand und Parawasserstoffgehalt von Parkas⁸⁾ ergab strenge Linearität (Fehler ca 1 o/oo) wenn die Widerstandsdifferenz zwischen $p\text{H}_2$ und $n\text{H}_2$ nicht mehr als 5 % des Gesamtwiderstandes ausmacht.

3. Darstellung von Nickelsol

a) Gewinnung von "Solkautschuk"⁹⁾

Die im Milchsaft von Kautschukpflanzen vorkommenden Latextröpfchen bestehen aus einem zähflüssigen Inhalt, der von einer elastischen Haut umschlossen ist. Beide Substanzen, insbesondere der zähflüssige Inhalt, haben Kohlenwasserstoffnatur und erweisen sich rein formal als Polyisopren $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$. Sie unterscheiden sich wahrscheinlich nur im Polymerisationsgrad, was sich besonders in ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in organischen Lö-

sungsmitteln bemerkbar macht. So löst sich z.B. der zähflüssige Inhalt ohne weiteres in Äther, während die elastische Haut zusammen mit Hüllsubstanzen (Eiweißnatur) ungelöst zurückbleibt.

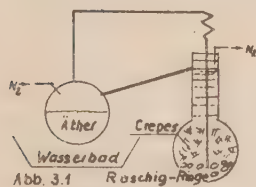


Abb. 3.1

Wird in der dargestellten Apparatur Abb.3.1 im aufsteigenden Ätherstrom der Naturkautschuk (Crepes) extrahiert, so erhält man als Ätherlösung den "Sol kautschuk" und zurück bleibt der stark gequollene "Gel kautschuk". Zur Reinigung von Harzen empfiehlt es sich, den "Sol kautschuk" nach Filtration der Ätherlösung mit Aceton auszufällen.

Schon nach zweimaligem Umfällen erhält man auf diese Weise eine sehr reinaussehende, farblose Substanz. Im Vakuum werden letzte Lösungsmittelreste verdampft und die Substanzmenge ausgewogen.

Alle Arbeiten müssen unter Luftausschluß erfolgen, da der "Sol kautschuk" sauerstoffempfindlich ist.

b) Zersetzung von Nickeltetracarbonyl

Schon Hartschek und Thorne¹⁰⁾ stellten Nickelsole in nichtdissoziierenden Dispersionsmitteln durch thermische Zersetzung von Nickeltetracarbonyl dar. Die so hergestellten Sole in Benzol und Toluol erwiesen sich als ziemlich unbeständig. In einer benzolischen Kautschuklösung fanden beide Forscher ein sehr gutes "Schutzkolloid", um Nickelsole zu stabilisieren.

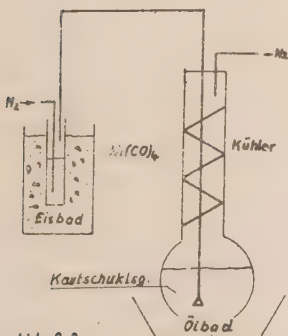


Abb. 3.2

Zur Herstellung von Nickelsol wird zunächst die bekannte Menge des gewonnenen Sol kautschuks = 2,39 g in 200 ml Benzol gelöst. Nach einigen Tagen Quellen und etwas Schütteln ist die Lösung vollständig homogen. Zugabe von vorher getrocknetem Natriumsulfat oder anderer scharfer, inerte Trockenmittel macht diese Kautschuklösung weitgehend für die Zersetzung von Nickeltetracarbonyl geeignet. Aus der Standardlösung werden 20 ml entnommen und mit 100 ml frisch absolutiertem Benzol verdünnt. Durch

die unter dem Rückflußkühler kochende verdünnte Kautschuklösung wird zur Verdrängung von Luft eine zeitlang gereinigter Stickstoff geleitet. Anschließend werden in die kochende Kautschuklösung etwa 2 ml $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter Stickstoffatmosphäre einpipettiert oder langsam mittels Stickstoff als Trägergas in die Lösung geleitet (Abb. 3.2).

Die Zersetzung in der kochenden Benzollösung beginnt sofort, ohne daß das Nickeltetracarbonyl Zeit findet, irgendwelche Nebenreaktionen mit dem Kautschuk einzugehen und diesen schließlich zu koagulieren. Der Fortgang der Zersetzung ist erkennbar an einer zunehmenden Dunkelfärbung der Lösung. Nach etwa 1/2 Std wird kaum noch Nickel aufgenommen, dafür bilden sich überall an den nicht benetzten, heißen Glaswänden des Reaktionsgefäßes Nickelspiegel. Das hergestellte Sol ist bei einer Schichtdicke von 1 cm völlig undurchsichtig. Es sind in 100 ml Sol vorhanden:

60 mg Kautschuk

5 mg Nickel

4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche des kolloidalen Nickels

a) Bestimmung der Korngrößenverteilung



Zur Bestimmung der Korngrößen waren elektronenmikroskopische Aufnahmen des Nickelsols notwendig, die freundlicherweise Herr Prof. Dr. Wetzstein im Institut für Histologie und experimentelle Biologie übernahm, wofür ich ihm danke.

Die aus diesen Aufnahmen enthaltenen Negative (8000-fache Vergrößerung, Abb. 4.1) werden mit einer genau bestimmten Vergrößerung auf Spezialfotopapier projiziert. Das Spezialpapier hat die Eigenschaft, daß die nachfolgende Behandlung (Entwickeln,

Abb. 41 Elektronenmikr. Aufnahme
von Ni-Sol 8000 fach

Fixieren und Trocknen) die projizierte Teilchengröße nicht verändert. Aus den Bildern werden diejenigen ausgewählt, die nach Möglichkeit viele unterschiedliche Teilchengrößen zeigen, also als guter Durchschnitt des kolloidalen Nickels angesehen werden können. Die Teilchen zweier solcher Bilder werden durchnummeriert und ihre Flächen mittels eines Planimeters ausgemessen.

Aus der genau bekannten Vergrößerung = 246 800 $\pm$ 2000-fach ergeben sich folgende Werte für insgesamt 148 ausgemessene Teilchen:

Durchmesser d μ	$\bar{d}$	Anzahl der Teilchen	%	Durchgangs- summe %
160 - 187	173	4	2,7	2,7
187 - 214	200	10	6,7	9,4
214 - 240	227	22	14,8	24,2
240 - 267	254	29	19,6	43,8
267 - 294	280	27	18,2	62,0
294 - 320	307	26	17,5	79,5
320 - 347	334	19	12,8	92,3
347 - 374	361	4	2,7	95,0
374 - 401	387	3	2,0	97,0
401 - 427	414	4	2,7	99,7
		<u>148</u>		

Die in der letzten Spalte errechnete Durchgangssumme gibt die Anzahl der Teilchen, die unterhalb einer gewissen Korngröße liegen, in Prozenten der Gesamtzahl an.

Wird die Durchgangssumme gegen die mittlere Korngröße $\bar{d}$ im Körnungsnetz aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade. Damit ist nachgewiesen, daß die Kornverteilung des so hergestellten kolloidalen Nickels der Rosin-Rammler-Sperling-Verteilung¹¹⁾

$$\frac{dD}{d(d)} = 100 \frac{n}{d, n} d^{n-1} \exp. - \left(\frac{d}{\bar{d}}\right)^n \quad (4.1)$$

gehört.

n und d' sind sog. Körnungsparameter, die aus der erhaltenen Geraden im Körnungsnetz (Abb. 4.2) graphisch ermittelt werden. Mit Hilfe der nun bekannten Verteilungsfunktion kann die spezifische Oberfläche errechnet werden¹²⁾.

Die von der Geraden auftretende Abweichung bei hohen Werten der Durchgangssumme ist dadurch bedingt, daß bei bloß 148 ausgemessenen Teilchen nur wenige auf die höchsten Korngrößen entfallen und daher leicht Abweichungen auftreten können. Übrigens vermag eine tatsächliche Abweichung der wirklichen Kornverteilung von der angenommenen Kornverteilungsfunktion bei so hohen Durchgangswerten die mit der Kornverteilungsfunktion berechnete spezifische Oberfläche nur wenig zu verändern.

b) Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Oberfläche eines Teilchens vom Durchmesser d (Å) ergibt sich zu:

$$O = 10^{-16} \pi d^2 \quad [\text{cm}^2]$$

Berücksichtigung der Teilchengrößenverteilung ergibt:

$$dO = 10^{-16} \pi d^2 \frac{d(D)}{100} \quad [\text{cm}^2]$$

Ebenso erhält man für das Volumen:

$$dV = 10^{-24} \frac{\pi}{6} d^3 \frac{d(D)}{100} \quad [\text{cm}^3]$$

Daraus folgt:

Oberfläche in m^2/g :

$$= \frac{6 \cdot 10^4 \cdot n \cdot b \cdot \int_{\min}^{\max} d^{n+1} e^{-bd^n} d(d)}{s \cdot n \cdot b \cdot \int_{\min}^{\max} d^{n+2} e^{-bd^n} d(d)}$$

Stoff:

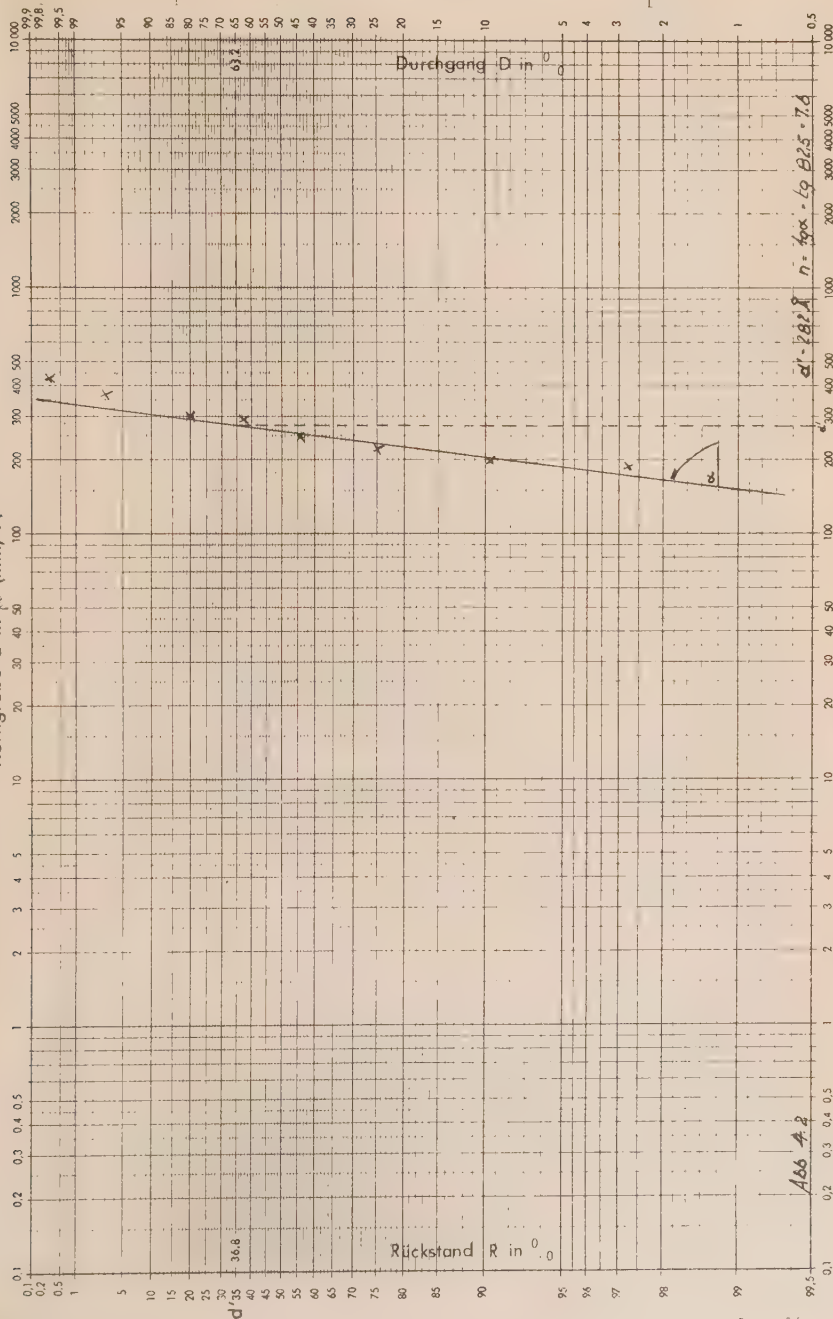
Maschine:

- 17 -
Körnungsnetz

Nr.

Datum:

Korngröße d in μ (mm) λ



Oberfläche in m^2/g :

$$= \frac{6 \cdot 10^4 \frac{1}{b^{2/n}} \int_{\min}^{\max} e^{-t} t^{2/n} dt}{s \frac{1}{b^{3/n}} \int_{\min}^{\max} e^{-t} t^{3/n} dt}$$

$t: = b d^n$
 $b: = \left(\frac{1}{d'}\right)^n$
 $s: = \text{spez. Gew. v. Ni}$

Nach E. Rammler¹²⁾ kann von 0 bis ∞ integriert werden. Damit erweisen sich beide Integrale als die Gammafunktion.

$$\text{Oberfläche in } m^2/g = \frac{6 \cdot 10^4}{s} b^{1/n} \frac{\Gamma\left(\frac{2/n + 1}{3/n + 1}\right)}{\Gamma\left(\frac{3/n + 1}{3/n + 1}\right)}$$

$$d' = 282 \pm 5 \text{ \AA}$$

Der numerische Wert der Oberfläche in $m^2/g = 23,8 \pm 2$
 =====

c) Fehlerabschätzung

Die Fläche der Teilchen wird mittels des Planimeters auf 10 % genau bestimmt. Für den Durchmesser ergibt sich damit ein Fehler von 5 %. Die Unsicherheit in der starken Vergrößerung beträgt für den Durchmesser 0,8 %. Die mit einem Fehler von 5,8 % behafteten Durchmesser werden im Körnungsnetz aufgetragen. Der Ablesefehler für d' ist 2 %, sodaß sich für d' ein Gesamtfehler von 7,8 % ergibt. Der Fehler von n hat praktisch keinen Einfluß.

5. Zur Umwandlung von Parawasserstoff am kolloidalen Nickel

a) Übertragung der Meßwerte von Wakao, Smith und Selwood⁷⁾ auf das trägerfreie kolloidale Nickel

Die Untersuchungen der drei genannten Forscher bestätigen, daß auch in diesem Falle die Umwandlung der Gleichung (1.2) gehorcht. Für $[x]$ ist jetzt allerdings die spezifische Ober-

fläche O_T des Trägernickelseinzusetzen. Haben außerdem k_1 und k_2 die

$$\text{Dimension: } \frac{\text{Mol sec}^{-1}}{\text{cm}^2 \text{ Katalysatoroberfläche}}$$

dann lautet die Geschwindigkeitsgleichung der Orthowasserstoffumwandlung:

$$-\frac{d U_t}{dt} = (k_1 + k_2) O_T U_t \quad (5.1)$$

Für einen Nickelkatalysator auf der Trägersubstanz Aluminiumoxyd von 0,5 % Nickel und einer durchschnittlichen Teilchengröße von 25 Å wird für $k_T = (k_1 + k_2) O_T$ bei -196°C gefunden

$$k_T = 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol sec}^{-1}}{\text{g Katalysator}} \quad (5.2)$$

Es soll dieses Meßergebnis auf die Verhältnisse des kolloidalen trägerfreien Nickels übertragen werden. Zu diesem Zweck sind folgende Annahmen nötig:

- 1) Die Geschwindigkeitsgleichung für die Parawasserstoffumwandlung in der kolloidalen Nickellösung wird analog der in einer echten Lösung paramagnetischer Ionen, also 1.Ordnung bezüglich des Abstandes vom Gleichgewicht sein. Daher gilt wieder Gleichung (5.1)

$$-\frac{d V_t}{dt} = (k_1 + k_2) O_K V_t \quad (5.3)$$

$$k_K = (k_1 + k_2) O_K$$

V_t bedeutet die Überschußkonzentration an Parawasserstoff und O_K die spezifische Oberfläche des kolloidalen Nickels

2) Die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 + k_2$ gelten in Gleichung (5.1) für 77° abs. und in Gleichung (5.3) für 300° abs. Da es sich in beiden Fällen um einen "magnetischen Mechanismus" handelt, legt es die Temperaturabhängigkeit der Stoßausbeute (Abb. 1.1) nahe, einen Anstieg des Wertes $k_1 + k_2$ von Gleichung (5.1) beim Anwachsen der Temperatur auf 300° abs. anzunehmen. Es gilt also:

$$k_K > \frac{k_T \cdot O_K}{O_T}$$

Für $\frac{O_K}{O_T} = 0,088$ ergibt sich:

$$k_K > 0,264 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol sec}^{-1}}{\text{g Katalysator}}$$

und daraus folgt für die Halbwertszeit:

$$\tau < 7,3 \text{ Std}$$

b) Umwandlungsversuch am kolloidalen Nickel

100 ml des Nickelsols werden in einem Kolben von 235 ml Inhalt pipettiert und durch abwechselndes Einfrieren, Evakuieren und Wiederauftauen von gelösten Gasen (N_2 , CO) restlos befreit. Nach Zugabe von angereichertem Parawasserstoff und zweistündigem Schütteln ließ sich kaum eine Änderung der Parawasserstoffkonzentration feststellen. Mehrere solche Versuche mit Schüttelzeiten unter 7 Std zeigen, daß die Halbwertszeit der Umwandlung bei etwa 7 Std liegt. Nach

den Messungen von G.M.Schwab und Agallidis¹³⁾ ist dies aber gerade die Umwandlung des reinen Benzols. Es folgt also das Ergebnis: das so hergestellte Nickelsol aktiviert die Parawasserstoffumwandlung nicht.

6. Zur Umwandlung von Parawasserstoff am Skelettnickel

a) Das Zeitgesetz bei konstantem Wasserstoffgesamtdruck

Im Falle einer Reaktion erster Ordnung bezüglich des Abstandes vom Gleichgewicht, d.h. bei konstantem Wasserstoffgesamt-
druck ist folgende Umsatz-Zeit-Gleichung zu erwarten:

$$\ln \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty} = -k \tau \quad (6.1)$$

$$\text{oder:} \quad \log \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty} = -k \log e \tau$$

Es bedeuten hierbei:

C_∞ die Gleichgewichtskonzentration des pH_2 im Gasraum

C_a die Anfangskonzentration des pH_2 im Gasraum

C_e die Konzentration des pH_2 nach der Reaktionszeit im Gasraum

k die Geschwindigkeitskonstante $\left[\frac{1}{\text{sec}} \right]$

τ die Reaktionszeit $[\text{sec}]$

Gehorcht die Umwandlung diesem Zeitgesetz, so muß $\log \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty}$ gegen $1/v$ (v = Strömungsgeschwindigkeit) aufgetragen eine Gerade ergeben.

b) Experimentelle Prüfung des Zeitgesetzes

α) Herstellung und Eigenschaften des Katalysators

Das zur Messung verwendete Raney-Nickel wird aus einer Nickel-Aluminium-Legierung von 50 % Nickel und 50 % Aluminium hergestellt. Zunächst wird die zerkleinerte Legierung in 20-%ige Natronlauge eingetragen und das Reaktionsgemisch auf 20° C gehalten. Nach mehrmaligem Erneuern der Lauge kann nach etwa 1-2 Tagen Reaktionszeit das übriggebliebene Skelettnickel mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und dekantiert werden. Der so erhaltene Katalysator ist an Luft selbstentzündlich und muß unter Wasser aufbewahrt werden.

Beim Dekantieren wird der Feinanteil des Katalysators fortgeschwemmt, so daß recht große Teilchen zurückbleiben. Eine mikroskopische Untersuchung zeigt, daß die Teilchengröße in dem Bereich von 0,4 - 0,8 mm variiert. Die einzelnen Teilchen sind porös. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Skelettnickelteilchen konnte Schechter¹⁴⁾ schließen, daß die Porendurchmesser sich in der Größenordnung von 500 bis 1000 Å bewegen. In röntgenographischen Untersuchungen von Kefeli u.a.¹⁵⁾ wird gezeigt, daß Skelettnickel aus durch Alkali unvollständig zersetzten Teilchen Ni_2Al_3 besteht, an denen feinste Nickelteilchen haften. Letztere sind kubisch flächenzentriert und entstehen durch Umlagerung des primär gebildeten hexagonalen Nickels. Die Größe dieser kubischen Primärteilchen hängt nach den röntgenographischen Untersuchungen von Kefeli¹⁵⁾ von den Herstellungsbedingungen des Skelettnickels aus der Nickel-Aluminium-Legierung ab. Er findet nach der Zersetzung mit 20-%iger Natronlauge bei 20° C, also analog unseren Bedingungen, eine mittlere Teilchengröße von 103 Å.

Zur Abschätzung der oberen Grenze der Oberfläche werden folgende Voraussetzungen gemacht:

- 1) Die gesamte Masse des Katalysators besteht aus den kubischen Primärteilchen.
- 2) Diese Teilchen sind Würfel mit der Kantenlänge $100 \text{ \AA}$, und 5 Seitenflächen sind für die Reaktanten zugänglich.

Dann ergibt sich für die obere Grenze der wirksamen Oberfläche:

$$O = 1122 \text{ cm}^2/\text{mg}$$

Für den Umwandlungsversuch werden sehr geringe Mengen des feuchten Katalysatorpulvers auf Glaswolle verteilt und mit dieser zusammen ins Reaktionsrohr K (Abb. 2.2) geschoben. Die Trocknung erfolgt im Wasserstoffstrom. Aus der Größe des Strömungswiderstandes des Glaswollpfropfens kann der wirkliche freie Durchmesser des Reaktionsrohres in der Katalysatorzone berechnet werden.

Zur Bestimmung der verwendeten Nickelmenge wird diese nach dem Versuch im Reaktionsrohr mit wenig Königswasser behandelt und dann die Lösung in ein Becherglas gespült. Es zeigt sich, daß die in den Versuchen verwendete Nickelmenge unterhalb der Grenzkonzentration (für den Nachweis mit Dimethylglyoxim) liegt. Diese beträgt $3,16 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ ¹⁶⁾. Für 25 ml Lösung ergibt sich damit als oberer Wert der benutzten Nickelmenge 0,07 mg.

β) Versuchsergebnisse

Die Messungen des Umsatzes in Abhängigkeit von der Verweilzeit am Katalysator werden bei Zimmertemperatur = 23° C und Normaldruck durchgeführt. Während des Meßvorganges zeigt der frisch hergestellte Katalysator eine starke Abnahme seiner Aktivität. Die Meßwerte sind daher zunächst nicht reproduzierbar. Erst nachdem der Katalysator mehrere Tage unter Wasserstoffatmosphäre lagerte, ist seine Änderung während einer schnell durchgeführten Messung so gering, daß die erhaltenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Die Meßergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Versuchs-Nr	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_e - C_\infty$	$C_a - C_\infty$	182	177	171	162	146	119	83
$C_a - C_\infty$	$C_e - C_\infty$	221	224	225	226	226	226	228
$\frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty}$	1	0,82	0,79	0,76	0,71	0,64	0,53	0,37
$\log \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty}$	0	-0,08	-0,10	-0,12	-0,14	-0,19	-0,28	-0,44
$v [\text{cm}^3 \text{ sec}^{-1}]$		7,3	6,3	5,4	4,3	3,4	2,4	1,5
$\frac{1}{v} [\text{sec cm}^{-3}]$	0	0,13	0,15	0,18	0,23	0,29	0,41	0,67

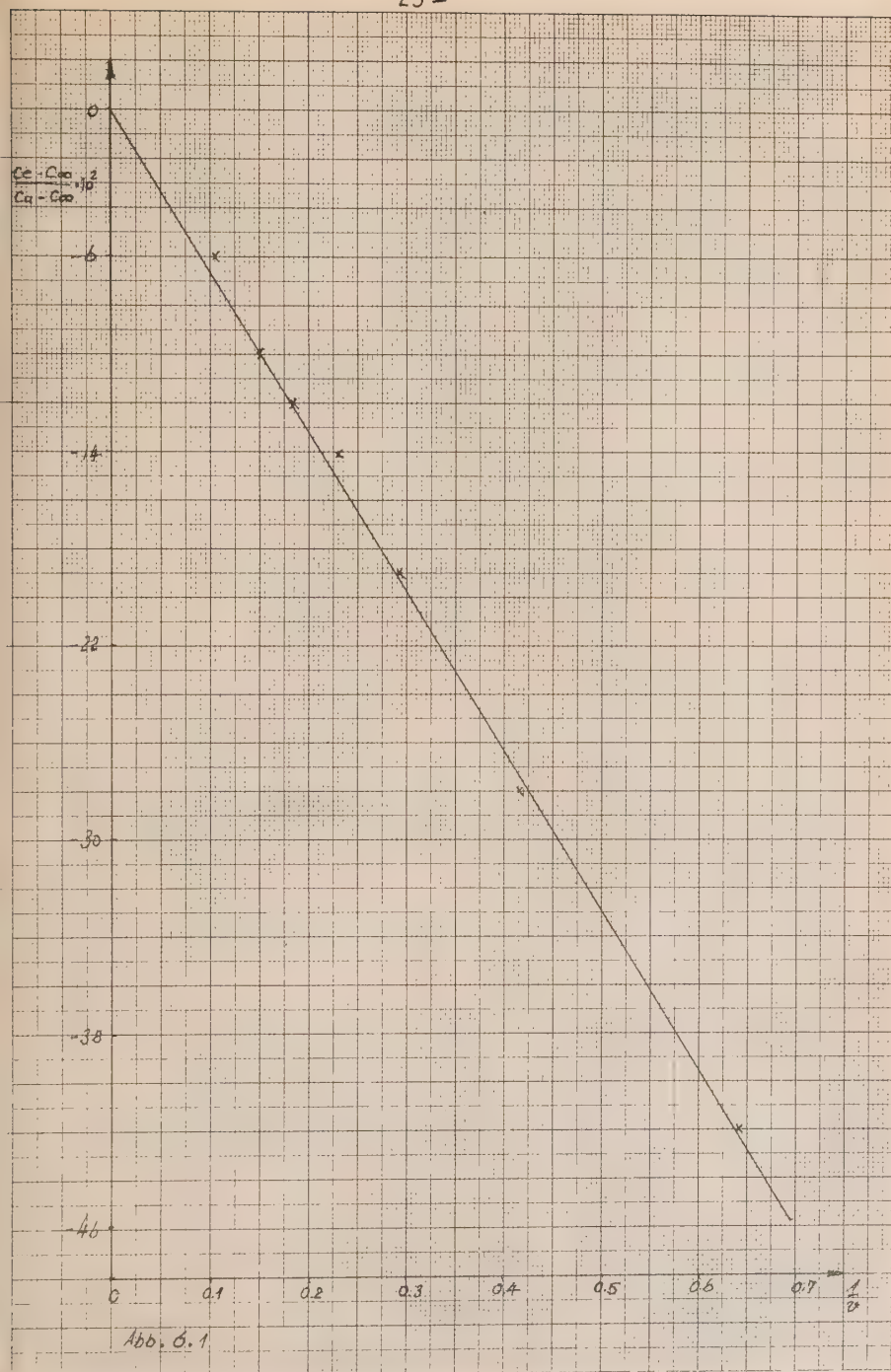
Tabelle 6.1

Wird nun $\log \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty}$ gegen $\frac{1}{v}$ abgetragen, so ergibt sich wie Abb. 6.1 zeigt, eine Gerade. Die Reaktion verläuft also bei konstantem Wasserstoffdruck nach 1.Ordnung bezüglich des Abstandes vom Gleichgewicht.

c) Zur Frage des Diffusionseinflusses

Da der Katalysator aus porösen Körnern besteht, ist zu prüfen, ob eine Diffusionshemmung der Reaktion vorliegt, d.h. ob eine Substratverarmung in den Poren vorhanden ist. Nach Damköhler¹⁷⁾ läßt sich eine dimensionslose Kenngröße definieren, die den Beginn des Diffusionseinflusses festlegt. Es handelt sich um das Verhältnis von mittlerer Diffusionszeit τ_D und mittlerer Reaktionsdauer τ_R . Diese Größen sind folgendermaßen definiert:

$$\tau_D = \frac{l^2}{2D}; \quad \tau_R = \frac{\text{vorhandene Mole Substanz im Porenraum}}{\text{in Zeiteinheit umgesetzte Mole Substrat}}$$



Darin bedeuten:

l = halbe Porenlänge, D = Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient D ist dann der Koeffizient der Knudsen-Diffusion, wenn die freie Weglänge des Substrats größer als der Porendurchmesser ist. Der Vergleich der freien Weglänge von Wasserstoff bei Normalbedingungen $\lambda = 1120 \text{ \AA}$ mit dem Porendurchmesser des Skelettnickels von $500 - 1000 \text{ \AA}$ zeigt, daß Knudsen-Diffusion vorliegt.

Die übrigen Größen lassen sich auf folgende Weise berechnen, wenn eine Reaktion 1.Ordnung vorausgesetzt wird:

vorhandene Mole Substanz im Porenraum $= \bar{c} \cdot q \cdot l$
 in der Zeiteinheit umgesetzte Mole im Porenraum $= k_s \cdot u \cdot l \cdot \bar{c}$
 Dabei sind q = der Querschnitt der Pore
 u = Umfang der Pore
 $\bar{c}$ = mittl.Konzentration im Porenraum
 k_s = Geschwindigkeitskonstante $\left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right]$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{\tau_D}{\tau_R} = \frac{l^2 k_s u}{2 D q} \quad (6.2)$$

Ist dieses Verhältnis $\gg 1$, so liegt Diffusionshemmung vor. Die Abschätzung dieses Verhältnisses ergibt in unserem Falle den Wert:

$$\frac{\tau_D}{\tau_R} > 10^8, \text{ der damit den Diffusionseinfluß bestätigt.}$$

7. Bestimmung der Aktivierungsenergie

a) Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wird der größte Teil des Reaktionsrohres K (Abb. 2.2) mit der Katalysatorzone auf verschiedene Temperaturen gebracht und bei stets gleicher

Strömungsgeschwindigkeit der Umsatz gemessen. Zur Herstellung der verschiedenen Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur dienen Mischungen folgender flüssiger Substanzen mit ihrer festen Phase:

für 0°C	Wasser und feste Phase (Eis)
für -26,5°C	Tetrachlorkohlenstoff u. feste Phase
für -50°C	m-Xylol und feste Phase
für -76°C	Trichloräthylen und feste Phase

Die festen Phasen der verschiedenen Flüssigkeiten werden mittels fester Kohlensäure erzeugt. Durch dauerndes Rühren einer solchen Kältemischung im Dewargefäß können die Temperaturen bis zu 2 Std. gut konstant ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) gehalten werden. Da die verwendeten Flüssigkeiten einen nur technischen Reinheitsgrad besitzen, stimmen die erzeugten Temperaturen nicht mit den Schmelzpunkten der jeweils festen Phase überein. Es ist auch nötig, bei jedem neuen Versuch die Temperatur der Mischungen zu messen, da sich jedesmal ein etwas anderer Wert einstellt.

b) Experimentelle Ergebnisse

Die Verweilzeit der Reaktanten in der Katalysatorzone ist der gemessenen Volumengeschwindigkeit des Gasstromes nur dann umgekehrt proportional, wenn Strömungsmesser und Reaktionsrohr sich auf gleicher Temperatur befinden. Dies ist bei den durchgeführten Messungen nicht immer der Fall. Daher muß die gemessene Volumengeschwindigkeit des Gasstromes korrigiert werden. Es gilt:

$$\frac{V_T}{V_{T_0}} = \frac{T}{T_0} \quad (7.1)$$

Es bedeuten:

- T = Temperatur in Grad Kelvin der Katalysatorzone
- T₀ = Zimmertemperatur in Grad Kelvin
- V_{T₀} = gemessene Volumengeschwindigkeit des Gasstromes

Die so errechnete Strömungsgeschwindigkeit V_T ist die in der Katalysatorzone bei der Temperatur T wirklich vorhandene Strömungsgeschwindigkeit und der Verweilzeit umgekehrt proportional. Mit Hilfe von Gleichung (6.1) kann jetzt $C_e - C_\infty$ für die konstante Volumengeschwindigkeit V_{T_0} berechnet werden. Die Korrekturgleichung lautet:

$$\log \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty} = \frac{V_T}{V_{T_0}} \log \frac{C'_e - C_\infty}{C_a - C_\infty}$$

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie wird die Gleichung (6.1) mit Hilfe der Gleichung von Arrhenius

$$k = k_0 e^{-\frac{q}{RT}} \quad (7.2)$$

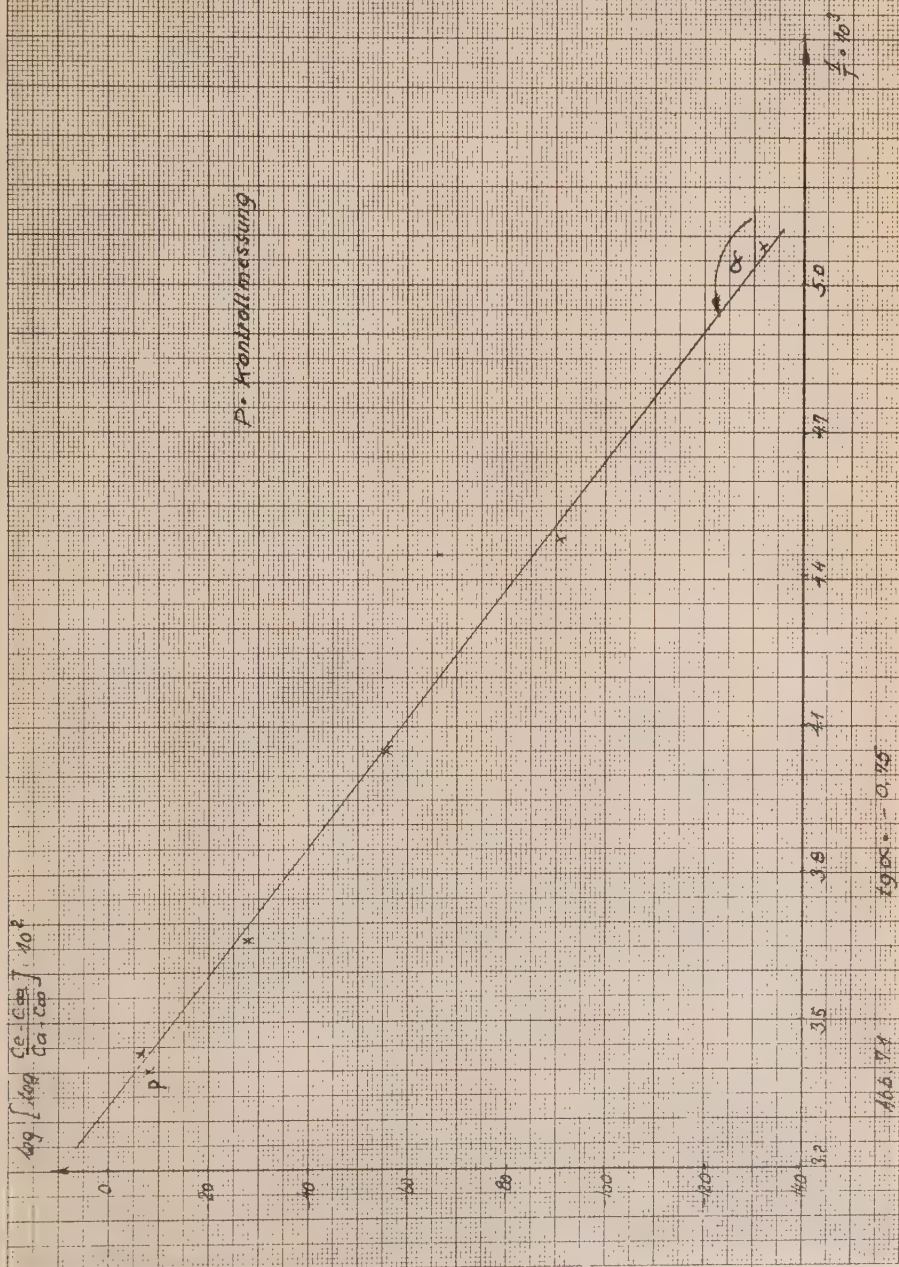
in die folgende Form übergeführt:

$$\log \left(\log \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty} \right) = -\frac{q}{R} \log e \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (7.3)$$

Aus der Neigung der Geraden, die sich durch Auftragung von $\log \left(\log \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty} \right)$ gegen $\frac{1}{T}$ ergibt, kann q berechnet werden. Die Meßergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Nr.	1	2	3	4	5	6
$T^\circ K$	291	273	246,5	223	197	294
$1/T \cdot 10^3$	3,43	3,66	4,05	4,48	5,07	3,40
$V_Z \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}} \right]$	10	10	10	10	10	10
$\frac{V_t}{V_Z}$	1	0,94	0,91	0,84	0,76	1
$\frac{C'_e - C_\infty}{C_a - C_\infty}$	0,137	0,278	0,500	0,714	0,878	0,154
gemessen						
$\log \frac{C'_e - C_\infty}{C_a - C_\infty}$	-0,863	-0,556	-0,301	-0,056	-0,056	-0,813
$\log \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty}$	-0,863	-0,523	-0,274	-0,123	-0,047	-0,813
korrigiert						
$\log \left(\log \frac{C_e - C_\infty}{C_a - C_\infty} \right)$	-0,064	-0,282	-0,562	-0,912	-1,323	-0,090

Tabelle 7.1



Messung Nr.6 ist ebenso wie Nr.1 bei Zimmertemperatur durchgeführt und dient zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit. Wie aus der graphischen Darstellung Abb. 7.1 ersichtlich ist, liegt dieser Wert innerhalb des Streubereiches. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Wert:

$$q = 3,43 \text{ kcal/Mol}$$

8. Einfluß der Porendiffusion auf die Aktivierungsenergie

In 6c) konnte durch Abschätzung des Verhältnisses $\frac{\tau_D}{\tau_R}$ gezeigt werden, daß bei den durchgeführten Umwandlungen Diffusionseinfluß vorliegt. Es ist jetzt wichtig zu wissen, wie sich dieser Einfluß auf die Aktivierungsenergie auswirkt. Zu diesem Zweck ist es nötig, die Geschwindigkeitskonstante in zwei Bestandteile aufzuteilen, von denen der eine sich nur auf die chemische Umwandlung bezieht, der andere dagegen durch die Diffusion bedingt ist. Unter Annahme gewisser Vereinfachungen gelingt es Thiele¹⁸⁾ den Zusammenhang beider Bestandteile abzuleiten.

a) Die Geschwindigkeitsgleichung bei Berücksichtigung der Porendiffusion

Es werden folgende Voraussetzungen gemacht:

- 1) Der gesamte Umsatz erfolgt an den Porenwänden. Der Beitrag der äußeren Kornoberfläche zur Reaktion ist also vernachlässigbar klein.
- 2) Außerhalb der Poren herrscht stets die Anfangskonzentration des Substrates.
- 3) Die Reaktion an den Porenwänden ist raumbeständig und 1.Ordnung.

Die durch ein Längenelement dx einer Pore hindurchdiffundierende Menge Substrat wird durch Abreaktion an der Porenwand vermindert. Die in dem Volumenelement qdx in der Zeiteinheit abreagierte Menge ist:

$$k_s u \, dx \, C_x \quad (8.1)$$

Es sind:

k_s = Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung $\left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right]$

C_x = Konzentration des Substrats in der Pore an der Stelle x

u = Umfang der Pore = $2\pi r$

Für diese in der Zeiteinheit abreagierte Menge gilt nach dem 2. Fickschen Gesetz:

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = k_s u dx C_x \quad (8.2)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient. Im stationären Zustand ist die Gleichung unabhängig von t . Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung mit den Randbedingungen:

$C = C_a$ für $x = l$ und $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ für $x = 0$ lautet:

l = halbe Porenlänge

$$C = C_a \frac{e^{x \sqrt{\frac{2k_s}{Dr}}} + e^{-x \sqrt{\frac{2k_s}{Dr}}}{e^{\sqrt{\frac{2k_s}{Dr}}} + e^{-\sqrt{\frac{2k_s}{Dr}}}} = C_a \frac{\cosh \frac{x}{l} \varphi}{\cosh \varphi} \quad (8.3)$$

wenn $\varphi = l \sqrt{\frac{2k_s}{Dr}}$

Wegen des stationären Zustandes in der Pore muß der gesamte Umsatz in der Pore gleich der in der Zeiteinheit in den Poreneingang hineindiffundierenden Menge sein. Also:

$$\frac{dn}{dt} = D q \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=l} \quad n = \text{Molzahl} \quad (8.4)$$

Mit der obigen Gleichung (8.3) ergibt sich für den Umsatz einer Halbpore der Länge l :

$$\frac{dn}{dt} = \sqrt{2k_s D \pi^2 r^3} (\tanh \varphi) C_a \quad (8.5)$$

Für den Umsatz am ganzen Katalysator muß dieser Ausdruck noch mit der Zahl der Halbporen multipliziert werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß alle Poren gleichen Radius und gleiche Länge haben. Der gesuchte Zusammenhang zwischen k' und k_s ist dann folgender:

$$k' = \sqrt{2 k_s D \pi^2 r^3} \tanh \varphi (\text{Zahl der Halbporen}) \quad (8.6)$$

Das Ergebnis zeigt auch, daß der Diffusionseinfluß die Reaktionsordnung unverändert läßt, sofern es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt.

- b) Die Aktivierungsenergie bei Berücksichtigung der Porendiffusion

Auf die Konstante

$$k_n = \sqrt{2 k_s D \pi^2 r^3} \tanh \varphi \quad (8.7)$$

wird die Arrheniussche Gleichung in der Form:

$$d \frac{\ln k_n}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

angewandt. Der Ausdruck $d \frac{\ln k_n}{dT} RT^2$ läßt sich durch Umformung in zwei Bestandteile zerlegen, von denen der eine = q_s die Aktivierungsenergie der Umwandlung (scheinbare Aktivierungsenergie) und der andere Bestandteil = q_D die Aktivierungsenergie der Diffusion bedeuten. Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie q setzt sich aus diesen beiden Bestandteilen folgendermaßen zusammen¹⁹⁾.

$$q = \frac{q_s + q_D}{2} + \frac{(q_s - q_D) \varphi}{\sinh 2 \varphi} \quad (8.9)$$

Aus dieser Gleichung ist der Einfluß der Diffusion auf die Aktivierungsenergie q_s ablesbar. Es gibt folgende zwei Grenzfälle:

1) für $\varphi \rightarrow 0$ folgt $\lim_{\varphi \rightarrow 0} \frac{\varphi}{\sinh 2\varphi} = \frac{1}{2}$ und daher $q = q_s$ (8.10)

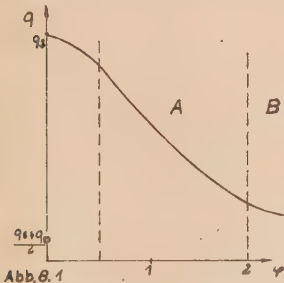
Bei Vernachlässigung des Diffusionseinflusses (weite Pore, kleines Korn, großes D) ist die gemessene Aktivierungsenergie gleich der Aktivierungsenergie der Umwandlung.

2) Für $\varphi \rightarrow \infty$ folgt $\lim_{\varphi \rightarrow \infty} \frac{\varphi}{\sinh 2\varphi} = 0$ und daher

$$q = \frac{q_s + q_D}{2} \quad (8.11)$$

Sehr häufig ist $q_D < q_s$, und daher sinkt bei starkem Diffusionseinfluß die gemessene Aktivierungsenergie bis auf die halbe Summe aus der experimentellen Aktivierungsenergie und der der Diffusion.

Für den Fall, daß $q_D < q_s$, hat die Funktion $q(\varphi)$ den in Abb. 8.1 dargestellten Verlauf.



Für die Berechnung von q_s muß zunächst φ ermittelt werden. Dazu stehen aber nur ungenügend genaue Werte zur Verfügung. Es soll daher φ nach unten abgeschätzt werden. Ist dann dieser untere Wert von $\varphi > 0$, so liegt Diffusionseinfluß vor, und die experimentelle Aktivierungsenergie q ist kleiner als q_s .

c) Abschätzung der Katalysatorenkennzahl

Mit Hilfe des Nutzungsfaktors:

$$\eta = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} \quad (8.11a)$$

kann die Gleichung (8.5) in folgende Beziehung umgewandelt werden:

$$\frac{dn}{dt} = 2\pi r l k_s \eta C_a \quad (8.12)$$

Für den gesamten Umsatz am Katalysator gilt dann:

$$\frac{dn}{dt} = 2\pi r l \text{ (Zahl der Halbporen)} k_s \gamma C_a \quad (8.13)$$

Der Ausdruck $2\pi r l$ (Zahl der Halbporen) ist mit der inneren Oberfläche O des Katalysators identisch. Zwischen k_s und k' besteht also auch die Beziehung:

$$O \cdot k_s \frac{\tanh \varphi}{\varphi} = k' \quad (8.14)$$

Da sich aus der Gleichung:

$$\varphi = l \sqrt{\frac{2k_s}{Dr}}$$

errechnet und nach unten abgeschätzt werden soll, muß auch das k_s nach unten abgeschätzt werden. Wird daher in (8.14) $\tanh \varphi = 1$ gesetzt (= obere Grenze von $\tanh \varphi$), so folgt für k_s die einfachere Gleichung:

$$k_s > \frac{k' \varphi}{O} \quad (8.16)$$

Aus (8.15) und (8.16) ergibt sich:

$$\varphi > \frac{2 l^2 k'}{r D O} \quad (8.17)$$

Die Konstante k' kann anschaulich als das in der Zeiteinheit verschwindende Volumen der Reaktanten gedeutet werden. Denn wird (8.13) mit $\frac{1}{C_a}$ multipliziert, so stellt $\frac{dn}{dt} \frac{1}{C_a}$ das Volumen der umgewandelten Mole Substrat dar, wenn diese auf die Konzentration C_a gebracht werden.

Für den im Experiment kleinsten relativen Umsatz bei -80° C $\xi_{-80^\circ} = 0,121 \quad 0,76$ (korrigiert) ergibt sich bei der Strömungsgeschwindigkeit von $10 \text{ cm}^3/\text{sec}$, wovon nur $10/4 \text{ cm}^3/\text{sec}$ umwandlungsfähig sind, für k' :

$$k' = \frac{10}{4} \cdot 0,0919 = 0,224 \text{ cm}^3/\text{sec}$$

Insgesamt stehen zur Abschätzung von φ folgende Werte zur Verfügung:

halbe Porenlänge	$l = 200 - 400 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$
Porenradius	$r = 25 - 50 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$
Temperatur	$T = 197^{\circ} - 295^{\circ} \text{ K}$
Oberfläche	$O = 112,2 \text{ cm}^2$ für 0,1 mg Katalysatorsubstanz
	$k' = 0,224 \text{ cm}^3/\text{sec}$
Knudsen-Diffusions-Koeffizient	$D = 9,7 \cdot 10^3 r \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm}^2/\text{sec}$
Molekulargewicht	$M = 2$

Von diesen Werten werden zur Abschätzung wirklich benutzt:

	$l = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$
	$r = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$
	$O = 112,2 \text{ cm}^2$
	$k' = 0,2 \text{ cm}^3/\text{sec}$
	$D = 9,7 \cdot 10^3 \cdot 50 \cdot 10^{-7} \sqrt{147} = 0,588 \text{ cm}^2/\text{sec}$
für die Temperatur	$T = 295^{\circ} \text{ K}$

dann ergibt sich für φ nach (8.17)

$$\varphi > 0,5$$

d) Die Aktivierungsenergie ohne Diffusionseinfluß

Zur Berechnung von q_s nach Gleichung (8.9) muß noch die Aktivierungsenergie der Diffusion q_D bekannt sein. Sie errechnet sich aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten:

$$q_D = RT^2 \frac{d \ln D}{dT}$$

$$q_D = \frac{R}{2} T$$

Für die mittlere Temperatur $T = 250^{\circ} \text{ K}$ des durchmessenen Temperaturbereiches von $200\text{--}290^{\circ} \text{ K}$ ergibt sich der Wert:

$$q_D = 0,25 \text{ kcal/Mol}$$

und somit

$$q_S = 3,7 \text{ kcal/Mol}$$

Bei der Messung der Aktivierungsenergie wird die Temperatur variiert. Dadurch muß sich k' und somit auch φ verändern. Nach der Abschätzung von φ befinden wir uns in dem Gebiet A der Abb 8.1 und daher müßte sich die Aktivierungsenergie während der Messung mit der Temperatur ändern. Das Experiment dürfte keine Arrheniusgerade, sondern eine mit steigender Temperatur flacher werdenden Kurve liefern. Dies aber wird nicht gefunden und daher muß geschlossen werden, daß das wahre φ bereits so groß ist, daß seine Änderung keinen merklichen Einfluß mehr auf die Aktivierungsenergie ausübt. Wir befinden uns bereits im Bereich B der Abb 8.1. Für diesen Fall aber berechnet sich die Aktivierungsenergie q_S nach der Gleichung (8.11) und es ergibt sich dann:

$$q_S = 6,6 \text{ kcal}$$

e) Zur Fehlerabschätzung der Aktivierungsenergie

Aus der Abb 7.1 können zwei extreme Neigungen der Arrheniusgeraden bestimmt werden. Die Werte sind:

$$\text{tg } \alpha_1 = 0,70$$

$$\text{tg } \alpha_2 = 0,75$$

Aus diesen errechnen sich die Aktivierungsenergien zu:

$$q_1 = 3,2 \text{ kcal}$$

$$q_2 = 3,4 \text{ kcal}$$

$$q = 3,3 \pm 0,1 \text{ kcal}$$

Ebenso lassen sich für q_D zwei Grenzwerte angeben, wenn q_D für die beiden Grenztemperaturen berechnet wird:

$$\text{für } T = 197^{\circ} \text{ K} \quad q_{D1} = 0,197 \text{ kcal}$$

$$\text{für } T = 295^{\circ} \text{ K} \quad q_{D2} = 0,295 \text{ kcal}$$

$$q_D = 0,246 \pm 0,049 \text{ kcal}$$

und schließlich:

$$q_s = 6,36 \pm 0,245 \text{ kcal}$$

=====

9. Auswertung der Ergebnisse:

a) Ursachen der Inaktivität des Nickelsols

Nach Zsigmondy-Thiessen²⁰⁾ gibt es zwei Arten von Schutzwirkungen lyophiler auf lyophobe Kolloide. Im ersten Falle lagern sich die kleinen lyophoben Kolloidteilchen (Nickel) an die größeren Teilchen des Schutzkolloids. Sie besetzen dessen Oberfläche und behalten bei geeigneten Mengenverhältnissen so große Abstände, daß ihre Annäherung vermieden wird (Haftschutz). Im anderen Falle lagert sich das lyophile Schutzkolloid an die Nickelteilchen und verhindert durch deren Umhüllung die Koagulation (Umhüllungsschutz).

Nach Meyer und van der Wyk²¹⁾ bildet der Kautschuk in einer benzolischen Lösung einen "Filz von biegsamen Fäden", der sich mit Flüssigkeit vollgesogen hat. Auch bei sehr geringen Konzentrationen an Kautschuk existieren keine Makromoleküle als freie Kolloidteilchen. Es muß also im Falle des Nickels angenommen werden, daß die Nickelteilchen einerseits im räumlichen Netzwerk des Kautschuks adsorbiert sind und andererseits von den "biegsamen Fäden" umhüllt werden. Es ist ferner wahrscheinlich, daß die zahlreichen olefinischen Doppelbindungen der Polyisoprenmoleküle bestrebt sind, ihre π -Elektronenpaare an den Metallflächen in Bindung zu bringen. Eine solche Bindungsbetätigung setzt aber nach Selwood²²⁾ die Magnetisierung

des Nickels an der Oberfläche stark herab. So erniedrigt z.B. eine Adsorption von Wasserstoff an Nickel dessen Magnetisierung bis zu 50 %. Nach Arbeiten von Bauer und Schmidbauer²⁶⁾ sowie Aufschnaiter und Bauer²⁷⁾ kann außer der Adsorption von Wasserstoff auch dessen Einbau ins Nickelgitter erfolgen. Bei der maximal aufgenommenen Wasserstoffmenge von $130 \text{ cm}^3/\text{g Ni}$ ist das Nickel sogar völlig unmagnetisch.

Nach Wigners Beziehung (1.4) ist die Übergangswahrscheinlichkeit des Para- in den Orthowasserstoff dem Quotienten $\frac{\mu^2}{a_s^2}$ proportional.

Für die Inaktivität des Nickelsols sind daher von Bedeutung:

- 1) Vergrößerung des Stoßabstandes a_s durch die Umhüllung der Nickelteilchen,
- 2) Verringerung von μ durch die Bindungsbetätigung der π -Elektronen des Polyisoprens und durch den adsorbierten bzw. eingebauten Wasserstoff.

b) Über den Mechanismus der Umwandlung am Skelettnickel

Bei der Parawasserstoffumwandlung nach dem "magnetischen Mechanismus" in dem gemessenen Temperaturgebiet von $197^\circ - 295^\circ \text{ K}$ findet hauptsächlich der Übergang von dem Rotationszustand $j=0$ zum Rotationszustand $j=1$ statt. Die hierzu benötigte Energie beträgt $337,2 \text{ cal}$. In Gleichung (1.11) ist ferner noch $\bar{v}$ von der Temperatur abhängig. Der negative Temperaturkoeffizient dieser Größe aber verringert den Betrag der Aktivierungsenergie.

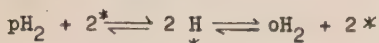
Als oberer Wert für die scheinbare Aktivierungsenergie nach dem "magnetischen Mechanismus" ergibt sich somit der Wert von $337,2 \text{ cal}$. Der gefundene Wert von $6,3 \text{ kcal}$ liegt also wesentlich höher und zwingt zur Annahme eines "chemischen Mechanismus".

Im Falle eines solchen Mechanismus, also der Umwandlung durch Dissoziation oder starke Lockerung der Wasserstoffmolekel, gibt es über den Ablauf der Reaktion zwei diskutierte Mechanismen:

- 1) Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus²³⁾

Hiernach wird der molekulare Wasserstoff dissoziativ chemi-

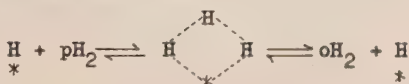
sorbiert und als Gleichgewichtswasserstoff wieder desorbiert:



bezeichnet Adsorptionszentrum an der Oberfläche.

2) Eley-Rideal-Mechanismus 24)

hiernach bildet der molekulare Wasserstoff mit dem atomar adsorbierten Wasserstoff einen reversiblen Komplex, indem die Bindungen stark gelockert sind:



Wenn überhaupt einer dieser Mechanismen im konkreten Falle der Umwandlung wirksam ist, dann sollte die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit hierüber eine Aussage erlauben. Dabei verläuft die Reaktion nach dem Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus bei geringer Oberflächenbedeckung (kleiner Druck) nach 1.Ordnung, bei vollständiger Bedeckung (hoher Druck) nach nullter Ordnung bezüglich des Gesamtwasserstoffdruckes. Nach dem Eley-Rideal-Mechanismus dagegen sollte die Reaktion bei hohen Drücken nach 1.Ordnung verlaufen, wenn dabei die Stoßzahl der Molekel als geschwindigkeitsbestimmend vorausgesetzt wird.

Eine Aussage über die beiden Mechanismen kann in dem hier vorliegenden Fall des Skelettnickels nicht gemacht werden, da die Druckabhängigkeit der Umwandlung nicht untersucht wurde.

10. Zusammenfassung:

Durch Zersetzung von Nickeltetrakarbonyl in einer benzolischen Kautschuklösung wurde Nickelsol mit Teilchengrößen zwischen 160 und 427 Å hergestellt. Für die aus der ermittelten Korngrößenverteilung errechnete Oberfläche für 100 ml Nickelsol konnte aufgrund anderer Untersuchungsergebnisse eine bestimmte Halbwertszeit der Umwandlung erwartet werden. Die Inaktivität des Präparates bewies den starken Einfluß des Schutz-

kolloids auf die Umwandlung. Sein Einfluß konnte erklärt werden.

Die Untersuchungen an dem trägerfreien Hydrierkatalysator wurden im Temperaturintervall von 192-294° K durchgeführt. Es ergab sich eine Reaktion 1.Ordnung bezüglich des Abstandes der Wasserstoffkonzentration vom Gleichgewicht. Die Umwandlung am porösen Skelettnickel zeigte Diffusionseinfluß. Die geringe scheinbare Aktivierungsenergie von 3,4 kcal vergrößerte sich durch die rechnerische Berücksichtigung der Porendiffusion auf einen Wert von $6,3 \pm 0,2$ kcal, der auch von anderen Autoren bei Nickel gefunden wurde²⁵⁾. Die erhaltenen Ergebnisse am Skelettnickel widerlegten den "magnetischen Mechanismus", der an ihm erfolgten Para- Orthowasserstoffumwandlung.

Literaturverzeichnis

- 1) Hund Z.Physik 42, 93 (1927)
- 2) E.Wigner Z.phys.Chem. B 23, 28 (1933)
- 3) Sachsse Z.Elektrochem. angew.phys.Chem. 40, 531 (1934)
- 4) E.Cremer Hdb.Kat.I 365
- 5) F.K.Bonhoeffer
Farkas, Rummel Z.phys.Chem., Abt.B 21, 225 (1933)
- 6) F.W.Beyerlein Diplomarbeit, Universität München 1961
- 7) Wakao, Smith,
Selwood Journal of Catalysis 1.1, 62 (1962)
- 8) L.Farkas Erg.d.exakten Naturw. 12, 176 (1933)
- 9) K.Memmler "Handbuch der Kautschukwissenschaft" (1930), 203
- 10) Hartschek u.
Thorne Kolloidzeitschrift 33, 1 (1923)
- 11) E.Rammler Z.VDI Beiheft Verfahrenstechnik 1937 S.161
- 12) D.Rammler Z.VDI Beiheft Verfahrenstechnik 1940 S.150
- 13) G.-M.Schwab u.
E.Agallidis Z.phys.Chem. (B) 49, 196 (1941)
- 14) Schechter "Probleme der Kinetik und Katalyse", Bd.VI -
Heterogene Katalyse, Verlag: Akad.Wiss.UdSSR
1949, S.137
- 15) Kefeli, Leltschuk Ber.Akad.Wiss.UdSSR 83, Nr.5, S.697 (1953)
- 16) "Handbook of Chemical Microscopy II", 2.Auflg. New York (1940)
- 17) G.Damköhler "Chemieingenieur", Bd.III, Teil 1, S.395
- 18) Thiele Ind.Engng.Chem. 31 (1939)
- 19) H.Noller
E.Hantke
G.-M.Schwab Z.phys.Chem.NF., 36, 103 (1963)
- 20) Zsigmondy-Thiessen "Das kolloidale Gold", Leipzig 1925, S.185
- 21) Meyer u.
van der Wyk Kolloid.Zeitschrift 101, 56 (1942)
- 22) Selwood "Magnetochemistry" 2.Aufl., New York 1956
S.398
- 23) F.K.Bonhoeffer
A. Farkas Z.phys.Chem. B 12, 231 (1931)
- 24) E.K. Rideal Proc.Camb.Phil.Soc. 35, 130 (1939)
- 25) E.Fajans Z.phys.Chem. Abt.B, 28, 239 (1935) C 35 II,
321

- 26) Bauer, Schmidbauer: Die Naturwissenschaft 48 (1961) S.425
- 27) Aufschnaiter, Bauer: Z. angew. Physik 17 (1964) S. 209

Lebenslauf

Am 23. Mai 1934 wurde ich als Sohn des Lehrers Peter Kaczmar und seiner Ehefrau Adele, geb. Radda, in Schweinern (Polen) geboren.

Nach der Flucht im Jahre 1945 aus dem Wartheland setzte ich den Besuch der Grundschule in Mecklenburg fort. Vom Jahre 1949 an besuchte ich dort die Karl-Marx-Oberschule in Malchin und bestand im Jahre 1953 das Abitur. Nach 2-jährigem Chemiestudium an der Universität Rostock wechselte ich zur Ludwig-Maximilians-Universität München und bestand hier im Dezember 1959 das Diplomhauptexamen für Chemiker. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit am Physikalisch-Chemischen Institut unter Anleitung von Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab beschäftigt.

